

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/GB05/000041

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200410021025.6
Filing date: 09 January 2004 (09.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 June 2005 (17.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/GB05/00041

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004.01.09

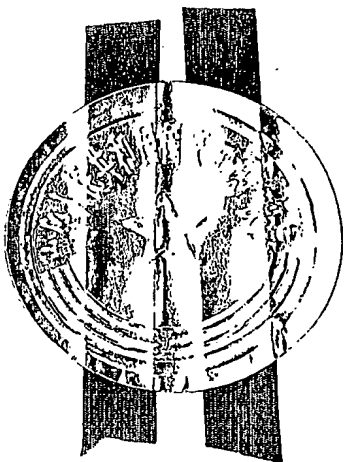
申 请 号： 2004100210256

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种复合金属钼膜或合金钼膜及其制备方法

申 请 人： 中国科学院大连化学物理研究所

发明人或设计人： 徐恒泳、侯守福、李文钊、江魁、袁立祥



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2005 年 5 月 13 日



权利要求书

1、一种复合金属钯膜，由化学镀方法制备，其特征在于：所述复合金属钯膜中，钯膜几乎全部覆于多孔底膜的外表面，而很少沉积在底膜的孔道中。

2、一种复合金属合金钯膜，由化学镀方法制备，其特征在于：所述复合金属合金钯膜中，合金钯膜几乎全部覆于多孔底膜的外表面，而很少沉积在底膜的孔道中。

3、一种权利要求 1 或 2 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，包括敏化活化形成钯核、化学镀形成钯膜步骤，其特征在于：

在敏化活化形成钯核前，将修饰剂添入多孔底膜的孔道，所述修饰剂为能够通过后处理过程去除或部分去除的物质；在化学镀形成钯膜或合金膜后，通过后处理过程去除或部分去除所述修饰剂。

4、一种权利要求 1 或 2 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，包括敏化活化形成钯核、化学镀形成钯膜步骤，其特征在于：

在敏化活化形成钯核前，将修饰剂添入多孔底膜的孔道，所述修饰剂为能够通过加热其体积明显收缩的物质；在化学镀形成钯膜或合金膜后，通过加热使修饰剂体积明显收缩。

5、按照权利要求 3 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述后处理过程为加热分解、物理溶解。

6、按照权利要求 3 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为通过加热能够分解为多孔材料的溶胶。

7、按照权利要求 3 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为通过加热能够分解为多孔材料的胶体。

8、按照权利要求 3 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为通过加热能够分解为多孔材料的沉淀。

9、按照权利要求 6 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为铝溶胶，硅溶胶，钛溶胶，锆溶胶。

10、按照权利要求 7 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为氢氧化物胶体、碱式碳酸盐胶体，碳酸盐胶体。

11、按照权利要求 8 所述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为氢氧化物沉淀、碱式碳酸盐沉淀、碳酸盐沉淀。

说明书

一种复合金属钯膜或合金钯膜及其制备方法

技术领域:

本发明涉及复合金属钯膜或合金钯膜,具体地提供了一种具有高的透氢量的复合金属钯膜或合金钯膜及其专门的制备技术。

背景技术:

钯膜或合金钯膜具有选择性透过氢气的性能,因此,在氢分离领域具有广阔的应用前景。关于钯膜的制备与应用,人们已经开展几十年研究工作。但在钯膜制备上始终未取得突破性进展,所制备的钯膜的透氢量一直较低。

在研究的最初阶段,人们只是制备纯粹的钯膜,即非担载型钯膜,由于受机械强度等限制,膜的厚度一般要求大于 $200\mu\text{m}$ 。膜厚度的增加预示着透氢量的减小,同时也预示着成本的增加。为了克服这一缺点,随后人们提出,在多孔材料底膜的表面形成钯膜的技术路线,这种复合钯膜即可保持很高的强度,也可以将钯膜的厚度减小到几微米至几十微米,因此,一方面使钯膜的透氢量明显增加,另一方面使钯膜的制造成本明显降低,从而使得钯膜的制备研究进入新的阶段。

在温度低于 275°C 时,钯膜大量吸附氢后将产生相变从而使钯膜破裂,通常称之为氢脆。通过形成合金钯膜可以解决氢脆问题,例如钯-银合金膜,钯-铜合金膜,钯-金合金膜,即使在室温下也可以避免氢脆现象。

用于制备复合钯膜或合金钯膜的多孔材料可以是多孔不锈钢,多孔金属镍,多孔玻璃和多孔陶瓷等,常用的有多孔不锈钢和多孔陶瓷两种。常

用的制备复合钯膜的方法为化学镀法，该方法具有设备简单，制造成本低，可以在任何形状的目标底膜上形成致密钯膜和易于放大等优点。

利用化学镀形成复合钯膜的主要过程如下：

- 1) 清洗 分别利用稀盐酸，稀氢氧化钠对多孔材料底膜进行清洗，再以蒸馏水冲洗干净，然后以 CCl_4 洗涤，烘干后备用；
- 2) 表面修饰 由于多孔底膜表面的不均匀性，特别是孔分布的不均匀性，在底膜的表面难免存在个别大孔甚至缺陷，在后序成膜过程中将难以形成致密钯膜从而降低透氢选择性。为了解决这一问题，在化学镀形成钯膜前，首先需要对底膜进行表面修饰，主要有两种表面修饰方法，第一种方法是在多孔底膜的表面通过涂敷技术或浇铸技术再浸涂上一薄层具有更小孔径的多孔材料，如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔材料，从而避免底膜的表面存在大孔或缺陷；第二种方法是在多孔底膜的孔道中特别是大孔中或缺陷中填入具有更小孔径的多孔材料，如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， ZrO_2 ， SiO_2 ， CeO_2 等多孔材料，对底膜表面进行修饰。
- 3) 敏化活化形成钯核 将修饰后的多孔底膜反复分别在 SnCl_2 和 PdCl_2 溶液中进行敏化和活化，由于 Pd^{2+} 离子会被 Sn^{2+} 离子还原为 Pd^0 原子而吸附在底膜的表面， Pd^0 原子作为钯核在后序的化学镀过程中起到催化作用。
- 4) 化学镀形成钯膜 将多孔底膜浸入到化学镀液中，化学镀液典型组成为： $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (4g/l)， $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$ (65g/l)， $\text{NH}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.6g/l)， $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28%) (300ml/l)，PH 值~10，使用温度 50°C 。通过第三步敏化活化形成的钯核作为催化活性中心，使得化学镀液中处于亚稳

络合态的 Pd^{2+} 离子，在还原剂肼的作用下不断被还原为金属 Pd^0 ，这样钯核逐渐长大，最后相互连接从而形成致密钯膜。

对于以上化学镀形成钯膜的四个过程，除表面修饰过程外，其他三个过程是常用的通用过程。表面修饰是制备高透氢量和高透氢选择性复合钯膜的关键，对于第一种修饰方法，即在中孔底膜的表面通过涂敷技术或浇铸技术再浸涂上一薄层中孔材料，如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中孔材料，如果能够控制钯膜仅仅在涂敷的薄层中孔材料的外表面形成，则可以制备高透氢量的复合钯膜材料，但遗憾的是，由于毛细作用，化学镀液不可避免地进入到中孔材料的孔道， Pd^{2+} 离子不断被还原而沉积在中孔材料的孔道中，直至孔道被填满而化学镀液进不去为止，这样，原本具有中孔结构的表面涂层由于孔道被金属钯沉积将对透氢形成二次阻力，从而导致透氢量较低。对于第二种修饰方法，即在中孔底膜的孔道中特别是大孔中或缺陷中填入中孔材料，如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， ZrO_2 ， SiO_2 ， CeO_2 等中孔材料，对底膜表面进行修饰，同样地，由于毛细作用，化学镀液不可避免地进入到中孔材料如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， ZrO_2 ， SiO_2 ， CeO_2 等的孔道中， Pd^{2+} 离子不断被还原而沉积在中孔材料的孔道中，直至孔道被填满而化学镀液进不去为止，这样，在中孔底膜中填入的材料原本具有中孔结构，但由于孔道被钯沉积同样对透氢形成二次阻力，从而导致透氢量较低。

因此，提供一种有效的中孔底膜表面修饰方法，对于制备高透氢量复合金属钯膜或合金钯膜是亟待解决的关键技术问题。

发明内容：

本发明的目的是提供一种复合金属钯膜或合金钯膜及其专门的制备方

法，所制备出的复合金属钯膜或合金钯膜具有很高的透氢量。

为了实现上述目的，本发明提供了一种复合金属钯膜，其特征在于：所述复合金属钯膜中，钯膜几乎全部覆于多孔底膜的外表面，而很少沉积在底膜的孔道中。

本发明还提供了一种复合金属合金钯膜，其特征在于：所述复合金属合金钯膜中，合金钯膜几乎全部覆于多孔底膜的外表面，而很少沉积在底膜的孔道中。

本发明特别提供了一种上述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，包括敏化活化形成钯核、化学镀形成钯膜步骤，其特征在于：

在敏化活化形成钯核前，将修饰剂添入多孔底膜的孔道，所述修饰剂为能够通过后处理过程去除或部分去除的物质；在化学镀形成钯膜或合金膜后，通过后处理过程去除或部分去除所述修饰剂。

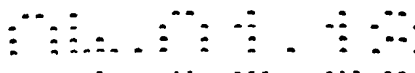
本发明还特别提供了一种上述复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，包括敏化活化形成钯核、化学镀形成钯膜步骤，其特征在于：

在敏化活化形成钯核前，将修饰剂添入多孔底膜的孔道，所述修饰剂为能够通过加热其体积明显收缩的物质；在化学镀形成钯膜或合金膜后，通过加热使修饰剂体积明显收缩。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，所述后处理过程为加热分解、物理溶解。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，所述修饰剂为通过加热能够分解为多孔材料的溶胶。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，所述修饰剂为通过加热



能够分解为多孔材料的胶体。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为通过加热能够分解为多孔材料的沉淀。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，其特征在于：所述修饰剂为铝溶胶，硅溶胶，钛溶胶，锆溶胶。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，所述修饰剂为氢氧化物胶体、碱式碳酸盐胶体。

本发明复合金属钯膜或合金钯膜的制备方法，所述修饰剂为氢氧化物沉淀、碱式碳酸盐沉淀、碳酸盐沉淀。

本发明采取的技术方案中：由于以通过处理如加热处理能够分解为多孔材料的微小粒子的物质做为表面修饰剂，或以通过加热处理能够使其体积明显收缩的物质做为表面修饰剂，如以溶胶、胶体或沉淀做为表面修饰剂，比如铝溶胶，硅溶胶，钛溶胶，氢氧化物胶体，碱式碳酸盐胶体，碳酸盐沉淀等。在抽真空条件下，将多孔底膜置于悬浮有修饰剂粒子的溶胶、胶体或沉淀溶液中，使得修饰剂微小粒子进入多孔底膜的孔道，特别是进入大的孔道或缺陷中，对多孔底膜的表面进行修饰，将有利于形成致密的钯膜。由于在形成钯膜后的加热过程中，填入多孔底膜孔道中的修饰剂粒子通过加热其体积明显收缩并分解为多孔材料，将对透氢提供几乎自由的孔道，因此，以该方法修饰的多孔底膜所形成的复合金属钯膜将具有高的透氢量。

本发明具有如下优点：

1. 工艺简单。本发明只需要简单的抽真空条件，将修饰剂粒子填入多

孔底膜的孔道中即可，操作与工艺简单。

2. 应用范围广。本发明并不限于制备复合金属钯膜或合金钯膜对底膜进行修饰，也适用于任何一种在多孔底膜表面形成复合金属膜对多孔底膜表面进行修饰，前提是修饰剂粒子与化学镀液不发生反应而溶解。

3. 制造成本低。本发明可以使用廉价的通过加热即可分解的修饰剂粒子，如溶胶、胶体或沉淀即可，不仅原料廉价，而且制备工艺简单，流程短，因此，制备成本较低。

具体实施方式：

本发明技术细节由下述实施例加以详尽描述。以下实施例和对比实施例中的透氢量和透氢选择性数据均是在 500°C 下测定的。

实施例 1

胶体的制备：将硝酸铝水溶液和碳酸钠水溶液在 55°C 下同时滴入到一个烧杯中，控制 PH 值为 8 左右，制备得到碱式碳酸铝胶体，将制备的胶体用蒸馏水洗涤 6 遍，备用。将上述碳酸钠水溶液分别换作碳酸钾，氨水，氢氧化钠和氢氧化钾水溶液做为沉淀剂，同样程序制备相应的胶体或沉淀。

多孔底膜表面修饰：以氧化铝多孔陶瓷管做为底膜，首先，分别利用稀盐酸，稀氢氧化钠对多孔底膜材料进行清洗，再以蒸馏水冲洗干净，然后以 CCl_4 清洗，烘干后再在抽真空条件下将清洗过的氧化铝多孔陶瓷管浸入上述胶体溶液中，胶体粒子在抽空条件下则进入氧化铝多孔陶瓷管的孔道中。

复合钯膜的制备：将修饰后的多孔底膜反复分别在 SnCl_2 和 PdCl_2 溶液

中进行敏化和活化 4 次, Pd^{2+} 离子将被 Sn^{2+} 离子还原为 Pd^0 原子而吸附在底膜的表面形成钯核。再将形成钯核的多孔底膜浸入到化学镀液中, 化学镀液组成为: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (4g/l), $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ (65g/l), $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.6g/l), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%) (300ml/l), PH 值 \sim 10, 使用温度 50°C 。在钯核催化作用下, 化学镀液中处于亚稳络合态的 Pd^{2+} 离子, 在还原剂肼的作用下不断被还原为金属 Pd^0 , 使得钯核逐渐长大, 最后相互连接形成致密钯膜。

表 1 给出了采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 以不同沉淀剂制备的胶体修饰多孔氧化铝陶瓷管底膜表面后, 再形成复合钯膜的透氢性能。

表 1 复合金属钯膜的透氢性能

沉淀剂,	透氢量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	透氢选择性 H_2/N_2 ,
碳酸钠	74	8800
碳酸钾	69	5800
氨水	67	7200
氢氧化钠	56	4200
氢氧化钾	70	5900

实施例 2

胶体的制备: 同实施例 1。

多孔底膜表面修饰: 以多孔不锈钢管做为底膜, 修饰方法同实施例 1。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

表 2 给出了采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料，以不同沉淀剂制备的胶体修饰多孔不锈钢管底膜表面后再形成复合钯膜的透氢性能。

表 2 复合金属钯膜的透氢性能

沉淀剂	透氢量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	透氢选择性 H_2/N_2
碳酸钠	38	4400
碳酸钾	34	5100
氨水	29	3500
氢氧化钠	33	3900
氢氧化钾	34	4100

实施例 3

胶体的制备：将硝酸铈水溶液和碳酸钠水溶液在 55°C 下同时滴入到一个烧杯中，控制 PH 值为 9 左右，制备得到碱式碳酸铈胶体，将制备的胶体用蒸馏水洗涤 5 遍，备用。将上述碳酸钠水溶液分别换作碳酸钾，氨水，氢氧化钠和氢氧化钾水溶液做为沉淀剂，同样程序制备相应的胶体或沉淀。

多孔底膜表面修饰：以氧化铝多孔陶瓷管做为底膜，首先，分别利用稀盐酸，稀氢氧化钠对多孔材料底膜进行清洗，再以蒸馏水冲洗干净，然后以 CCl_4 洗涤，烘干后再在抽真空条件下将清洗过的氧化铝多孔陶瓷管浸

入上述胶体溶液中，胶体粒子在抽空条件下则进入氧化铝多孔陶瓷管的孔道中。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

表 3 给出了采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为原料，以不同沉淀剂制备的胶体修饰多孔底膜表面后形成复合钯膜的透氢性能。

表 3 复合金属钯膜的透氢性能

沉淀剂	透氢量	透氢选择性 H_2/N_2
	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	
碳酸钠	72	7600
碳酸钾	70	4800
氨水	69	6200
氢氧化钠	62	3100
氢氧化钾	56	4100

实施例 4

胶体的制备：向 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中通入 CO_2 ，形成 CaCO_3 沉淀。将沉淀用蒸馏水洗涤 5 遍，备用。

多孔底膜表面修饰：以氧化铝多孔陶瓷管做为底膜，首先，分别利用稀盐酸，稀氢氧化钠对多孔材料底膜进行清洗，再以蒸馏水冲洗干净，然后以 CCl_4 洗涤，烘干后再在抽真空条件下将清洗过的氧化铝多孔陶瓷管浸

入上述悬浮有 CaCO_3 沉淀的悬浮液中， CaCO_3 沉淀粒子在抽空条件下则进入氧化铝多孔陶瓷管的孔道中。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

经 CaCO_3 沉淀修饰的多孔氧化铝陶瓷底膜，通过化学镀形成复合钯膜的透氢量为 $66\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ，透氢选择性 H_2/N_2 为 3800。

实施例 5

多孔底膜表面修饰：以 SB 粉为原料制备的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶为表面修饰剂，以氧化铝多孔陶瓷管做为底膜，首先，分别利用稀盐酸，稀氢氧化钠对多孔材料底膜进行清洗，再以蒸馏水冲洗干净，然后以 CCl_4 洗涤，烘干后再在抽真空条件下将清洗过的氧化铝多孔陶瓷管浸入上述铝溶胶水溶液中， AlOOH 溶胶粒子在抽空条件下则进入氧化铝多孔陶瓷管的孔道中。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

经 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶修饰的多孔氧化铝陶瓷管底膜，通过化学镀形成复合钯膜的透氢量为 $58\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ，透氢选择性 H_2/N_2 为 3800。

实施例 6

胶体的制备：同实施例 3。

多孔底膜表面修饰：同实施例 3。

复合钯-银合金膜的制备：首先采用同实施例 1 相同的方法制备复合钯

膜。然后,再将复合钯膜浸入到含有银的化学镀液中,组成为: AgNO_3 (9g/l), 柠檬酸钠 (6.5g/l), 甲醛 (37wt%) (18ml/l), 缓冲溶液 (PH=10) (90ml/l)。再在 450°C 下焙烧 4 小时则形成复合 Pd-Ag 合金膜。

表 6 给出了采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 以不同沉淀剂制备的胶体修饰多孔底膜表面后形成复合钯-银合金膜的透氢性能。

表 6 复合金属钯膜的透氢性能

沉淀剂	透氢量	透氢选择性 H_2/N_2
	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$	
碳酸钠	72	6900
碳酸钾	62	5200
氨水	53	4800
氢氧化钠	51	5800
氢氧化钾	54	6200

对比实施例 7

多孔底膜表面修饰: 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔微粒悬浮在蒸馏水中, 以氧化铝多孔陶瓷管做为底膜, 在抽真空条件下将氧化铝多孔陶瓷管浸入上述悬浮液中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔材料微粒在抽空条件下则进入氧化铝多孔陶瓷管的孔道中, 对底膜表面进行修饰。通样地, 分别以 CeO_2 , TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒对底膜表面进行修饰。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

表 7 给出了分别采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒对多孔氧化铝陶瓷管底膜表面进行修饰后，所制备的复合钯膜的透氢性能。

表 7 复合金属钯膜的透氢性能

修饰物	透氢量	透氢选择性 H_2/N_2
	$\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12.8	2300
CeO_2	14.4	1800
TiO_2	13.7	1900
ZrO_2	10.8	2400

可见，采用常规 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒对多孔氧化铝陶瓷管底膜表面进行修饰后，由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒的孔道在形成钯膜的过程中将被金属钯沉积，导致所制备的复合钯膜的透氢量相对明显降低。

对比实施例 8

多孔底膜表面修饰：以多孔不锈钢管做为底膜，修饰方法同对比实施例 7。

复合钯膜的制备：同实施例 1。

表 8 给出了分别采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒对多孔不

锈钢管底膜表面进行修饰后，所制备的复合钯膜的透氢性能。

表 8 复合金属钯膜的透氢性能

修饰物	透氢量	透氢选择性 H_2/N_2
	$m^3/m^2 \cdot h \cdot bar$	
$\gamma-Al_2O_3$	6.2	3100
CeO_2	9.8	3200
TiO_2	3.2	2200
ZrO_2	5.1	1800

可见，采用常规 $\gamma-Al_2O_3$ ， CeO_2 ， TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒对多孔不锈钢管底膜表面进行修饰后，同样地，由于 $\gamma-Al_2O_3$ ， CeO_2 ， TiO_2 和 ZrO_2 多孔微粒的孔道在形成钯膜的过程中将被金属钯沉积，导致所制备的复合钯膜的透氢量也相对明显降低。

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

DE KEZEL, Eric
BP International Limited
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
ROYAUME-UNI

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 22 June 2005 (22.06.2005)	
Applicant's or agent's file reference BP 10227	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/GB2005/000041	International filing date (day/month/year) 07 January 2005 (07.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 09 January 2004 (09.01.2004)
Applicant BP P.L.C. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 January 2004 (09.01.2004)	200410021025.6	CN	17 June 2005 (17.06.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Jean-Luc MARTIN

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. (41-22) 338.87.40

Telephone No. +41 22 338 9887